

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平7-173108	Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 173108
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成7年(1995)7月11日	1995 (1995) July 11*

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成7年(1995)7月11日	1995 (1995) July 11*

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びそれを使用した記録材料	3 and 4 -di hydroxybenzoic acid ester ester derivative and recording material which uses that
(51)【国際特許分類第6版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
C07C 69/84 9279-4H	C07C69/849279-4H
B41M 5/30	B41M5/30
【FI】	[FI]
B41M 5/18 108	B41M5/18108
【請求項の数】	[Number of Claims]
2	2
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
6	6

**Filing**

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平6-141478	Japan Patent Application Hei 6- 141478
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成6年(1994)6月23日	1994 (1994) June 23*

**Foreign Priority**

(31)【優先権主張番号】

特願平5-266492

(32)【優先日】

平5(1993)10月25日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 5- 266492

(32) [Priority Date]

1993 (1993) October 25\*

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フィルム株式会社

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼210番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005201

[Name]

Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) company

[Address]

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma  
210address**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

山田 尚郎

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Yamada \*\*

[Address]

Shizuoka Prefecture Fujinomiya City Oonakazato 200address  
Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) company \*

(72)【発明者】

【氏名】

東 俊作

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

\*\*\*

[Address]

Shizuoka Prefecture Fujinomiya City Oonakazato 200address  
Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) company \*

(72)【発明者】

【氏名】

岩倉 謙

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Iwakura \*

[Address]

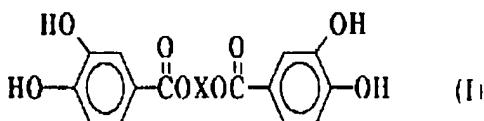
Shizuoka Prefecture Fujinomiya City Oonakazato 200address  
Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) company \*

**Abstract****(57)【要約】****【目的】**

記録材料用電子受容性化合物として有用な 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びそれを使用した耐性の優れた記録材料を提供する。

**【構成】**

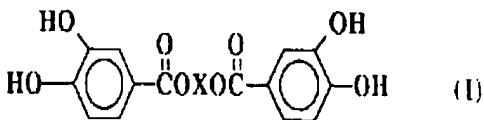
下記一般式(I)で表される 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びそれを使用した記録材料。

**一般式(I)****【化 1】**

式中 X は、炭素数 1~20 のアルキレン基または炭素数 8~20 のアラルキレン基を表す。

**Claims****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記一般式(I)で表される 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体。

**一般式(I)****【化 1】**

式中 X は、炭素数 1~20 のアルキレン基または炭素数 8~20 のアラルキレン基を表す。

**【請求項 2】**

電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用した記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式(I)で表される 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を使用することを特徴とする記録材料。

**一般式(I)****【化 2】****(57) [Abstract ]****[Objective ]**

recording material where useful 3, 4- dihydroxy benzoic acid ester derivative and resistance which uses that are superioras electron accepting compound for recording material is offered.

**[Constitution ]**

3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative where it is displayed with below-mentioned General Formula (I )and recording material . which uses that

**General Formula (I )****[Chemical Formula 1 ]**

X in Formula displays alkylene group of carbon number 1~20 or aralkylene group of carbon number 8~20.

**[Claim (s )]****[Claim 1 ]**

3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative . where it is displayed with below-mentioned General Formula (I )

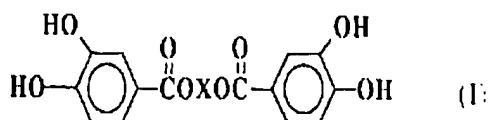
**General Formula (I )****[Chemical Formula 1 ]**

X in Formula displays alkylene group of carbon number 1~20 or aralkylene group of carbon number 8~20.

**[Claim 2 ]**

recording material . which designates that you use 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative where it isdisplayed with below-mentioned General Formula (I ) in recording material which uses electron donating colorless dye and electron accepting compound , as said electron accepting compound as feature

**General Formula (I )****[Chemical Formula 2 ]**



式中 X は、炭素数 1~20 のアルキレン基または炭素数 8~20 のアラルキレン基を表す。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、記録材料用電子受容性化合物として有用な 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びそれを用いた記録材料に関し、発色性に優れ、更に画像部の保存安定性に優れた記録材料に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、通電感熱記録紙、感熱転写紙としてすでに良く知られている。

例えば英國特許 2140449 号、米国特許 4480052 号、同 4436920 号、特公昭 60-23992 号、特開昭 57-179836 号、同 60-123556 号、同 60-123557 号等に詳しい。

##### 【0003】

記録材料として、近年(1)発色濃度及び発色感度(2)非画像部及び画像部の保存安定性などの特性改良に対する研究が鋭意行なわれている。

従来電子供与性無色染料に対する電子受容性化合物としては、ビスフェノール A、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン類等、各種知られているが、いずれも発色濃度、発色感度、非画像部及び画像部の保存安定性(耐光性、耐熱性、耐薬品性、耐可塑剤性)等において幾つかの欠点を有している。

例えば、ビスフェノール A を感熱記録材料に用いた場合には、暗熱下において画像部の変色や消色が生じる等の問題を有していた。

X in Formula displays alkylene group of carbon number 1~20 or aralkylene group of carbon number 8~20.

#### [Description of the Invention ]

##### [0001]

##### [Field of Industrial Application ]

this invention regards useful 3, 4- dihydroxy benzoic acid ester derivative and recording material which uses that as electron accepting compound for recording material , it is superior in color development , furthermore it regards the recording material which is superior in storage stability of image part .

##### [0002]

##### [Prior Art ]

recording material which uses electron donating colorless dye and electron accepting compound well has been known already as pressure-sensitive paper , heat sensitive paper , exposure to light pressure-sensitive paper , electrically conductive, heat sensitive recording paper , thermal transfer paper .

for example British Patent 2140449 number, U.S. Patent 4480052 number, same 4436920, Japan Examined Patent Publication Sho 60-23992 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-179836 number, same 60 - 123556, same in 60 - 123557 etc it is detailed.

##### [0003]

As recording material , recently (1) coloration density and color developing sensitivity (2) nonimage part and the research for storage stability or other characteristic improvement of image part are done diligence .

Until recently, various bisphenol A , p- hydroxybenzoic acid ester ester and such as bis - (4 -hydroxyphenyl ) sulfone it is known as electron accepting compound for electron donating colorless dye , but in each case had possessed several deficiency in coloration density , color developing sensitivity , nonimage part and storage stability (light resistance , heat resistance , chemical resistance , plasticizer resistance ) etc of image part .

When for example bisphenol A is used for thermal recording material , it had possessed discoloration of image part and or other problem which bleached occurs in under darkness heat.

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、発色性に優れ、しかも画像部の保存安定性に優れた記録材料用電子受容性化合物及びそれを使用した記録材料を提供するものである。

## 【0005】

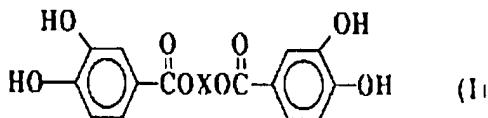
## 【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、電子供与性無色染料と電子受容性化合物の反応を使用した記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式(I)で表される 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エスチル誘導体を使用することを特徴とする記録材料により解決された。

## 一般式(I)

## 【0006】

## 【化 3】



## 【0007】

式中 X は、炭素数 1~20 のアルキレン基または炭素数 8~20 のアラルキレン基を表す。

X の好ましい例としては、炭素原子数 2~12 のアルキレン基、炭素数 8~12 のアラルキレン基等があげられる。

X のさらに好ましい例としては、炭素原子数 4~8 のアルキレン基、炭素数 8 のアラルキレン基等があげられる。

## 【0008】

一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0009】

ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メタン、1,2-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)エタン、1,3-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)プロパン、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン、1,5-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタン、1,6-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ヘキサン、1,7-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ヘプタ

## [0004]

## [Problems to be Solved by the Invention ]

It is something which offers electron accepting compound for recording material where this invention is superior in color development, furthermore is superior in storage stability of the image part and recording material which uses that.

## [0005]

## [Means to Solve the Problems ]

problem of this invention was solved by recording material which designates that you use 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative where it is displayed with below-mentioned General Formula (I) in recording material which uses reaction of electron donating colorless dye and the electron accepting compound, as said electron accepting compound as feature.

## General Formula (I)

## [0006]

## [Chemical Formula 3 ]

## [0007]

X in Formula displays alkylene group of carbon number 1~20 or aralkylene group of carbon number 8~20.

You can list aralkylene group etc of alkylene group, carbon number 8~12 of number of carbon atoms 2~12 as example where X is desirable.

X furthermore as desirable example, you can list aralkylene group etc of alkylene group, carbon number 8 of number of carbon atoms 4~8.

## [0008]

embodiment of compound which is displayed with General Formula (I) is shown, but this invention is not something which is limited in these.

## [0009]

bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) methane, 1, 2- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) ethane, 1, 3- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) propane, 1, 4- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) butane, 1, 5-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) pentane, 1, 6-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) hexane, 1, 7-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) heptane, 1, 8-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) octane, 1, 9-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) nonane

シ、1,8-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)オクタン、1,9-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ノナン、1,10-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)デカン、1,11-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ウンデカン、1,12-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ドデカン、1,15-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタデカン、1,2-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)プロパン、1,3-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)-2,2-ジメチルプロパン、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタン、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)シクロヘキサン、1,3-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)シクロヘキサン、1,2-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼン、1,3-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]シクロヘキサン、1,3-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]シクロヘキサン、1,2-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]シクロヘキサン

#### 【0010】

一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示す。

#### 【0011】

1,2-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)エタン、1,3-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)プロパン、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン、1,5-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタン、1,6-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ヘキサン、1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼン、1,3-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]シクロヘキサン

#### 【0012】

一般式(I)で表される化合物のさらに好ましい具体例を以下に示す。

#### 【0013】

1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン、1,5-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタン、1,6-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ヘキサン、1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス

-dihydroxy phenyl carboxy ) nonane , 1, 10-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) decane , 1, 11-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) undecane , 1, 12-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) dodecane , 1, 15-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) pentadecane , 1, 2- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) propane , 1, 3- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) -2 and 2 -dimethylpropane , 1, 4- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) pentane , 1, 4- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) cyclohexane , 1, 3- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) cyclohexane , 1, 2- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) cyclohexane , 1, 4- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , 1, 3- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , 1, 2- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , 1, 4- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } cyclohexane , 1, 3- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } cyclohexane , 1, 2- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } cyclohexane

#### 【0010】

embodiment where compound which is displayed with General Formula (I) isdesirable is shown below.

#### 【0011】

1 and 2 -bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) ethane , 1, 3- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) propane , 1, 4- bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane , 1, 5-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) pentane , 1, 6-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) hexane , 1, 4- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , 1, 3- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , 1, 2- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , 1, 4- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } cyclohexane

#### 【0012】

compound which is displayed with General Formula (I) furthermore thedesirable embodiment is shown below.

#### 【0013】

1 and 4 -bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane , 1, 5-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) pentane , 1, 6-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) hexane , 1, 4- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , 1, 4- bis { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl }

[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]シクロヘキサン

【0014】

本発明に係わる一般式(I)で表される 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体は、3,4-ジヒドロキシ安息香酸とジハライド化合物又はジスルホネート化合物を脱酸剤存在下に反応させること、又は 3,4-ジヒドロキシ安息香酸又はその低級エステルとジオール化合物とを触媒存在下に反応させることにより容易に得られる。

【0015】

本発明に使用する電子供与性無色染料としては従来より公知のトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物が知られている。

フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第23024号、米国特許明細書第3491111号、同第3491112号、同第3491116号及び同第3509174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3624107号、同第3627787号、同第3641011号、同第3462828号、同第3681390号、同第3920510号、同第3959571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3971808号、ピリジン系及びピラジン系化合物類は米国特許明細書第3775424号、同第3853869号、同第4264318号、フルオレン系化合物の具体例は特開昭59-199757号、特開昭63-41183号等に記載されている。

【0016】

本発明に係わる 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体は、従来より公知のフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等の化合物と併用できる。

これらの例は特公昭40-9309号、同45-14039号、特開昭562-140483号、同48-51510号、同57-210886号、同58-87089号、同59-11286号、同60-76795号、同61-95988号等に記載されている。

他の電子受容性化合物を併用する場合は、本

cyclohexane

【0014】

As for 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative where it is displayed with General Formula (I) which relates to this invention , 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid and dihalide compound or disulfonate compound it reacts under deacidifying agent existing, or 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid or lower ester and the diol compound are acquired easily by reacting under catalyst existing.

【0015】

As electron donating colorless dye which is used for this invention various compound such as triphenylmethane phthalide compound , fluoran compound , phenothiazine compound , indolyl phthalide compound , leuco auramine compound , rhodamine lactam type compound , triphenylmethane dye compound , triazene compound , spiropyran compound , fluorene compound of public knowledge are known from until recently.

As for embodiment of phthalide U. S. Reissued Patent specification 23rd 024 number, U.S. Patent No. 3491111 number, same No. 3491112 number, same No. 3491116 number and same No. 3509174 number, as for embodiment of fluoran U.S. Patent No. 3624107 number, same No. 3627787 number, same No. 3641011 number, same No. 3462828 number, same No. 3681390 number, same No. 3920510 number and same No. 3959571 number, as for embodiment of spiro di pyran U.S. Patent No. 3971808 number, as for pyridine system and pyrazine compounds U.S. Patent No. 3775424 number, same No. 3853869 number and same No. 4264318 number, embodiment of fluorene compound is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-199757 number and the Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-41183 number etc.

【0016】

metal salt , acidic clay , bentonite of phenol derivative , salicylic acid derivative , aromatic carboxylic acid of public knowledge (DANA 71.3.1a.1-2) , novolak resin , metal treated novolac resin fat, it can jointly use 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative where it relates to this invention , with metal complex or other compound from until recently.

These examples are stated Japan Examined Patent Publication Sho 40-9309 number and same 45 - 14039, Japan Unexamined Patent Publication Showa 562-140483 number, same 48 - 51510, same 57 - 210886, same 58 - 87089, same 59 - 11286, same 60 - 76795, same in 61 - 95988 etc.

When other electron accepting compound is jointly used, 50

発明に係わる 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を 50 重量%以上使用することが好ましい。

【0017】

本発明の記録材料を感熱紙に用いる場合には、特公昭 59-53193 号、特開昭 59-197463 号、特開昭 62-114989 号明細書に記載されている様な形態を取る。

具体的には、電子供与性無色染料および電子受容性化合物は分散媒中で 10  $\mu$  以下、このましくは 3  $\mu$  以下の粒径まで粉碎分散して用いる。

分散媒としては、一般に 0.5 ないし 10% 程度の濃度の水溶高分子水溶液が用いられる。

その例としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変成ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変成ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。

またこれらのバインダーに耐水性を付与する目的で、耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、ステレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョンを加えることも出来る。

【0018】

本発明に係わる 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体は、支持体上に、ジアゾ化合物、カップリング成分及び有機塩基を含有する記録層と、電子供与性無色染料および電子受容性化合物を含有する記録層を設けた感光感熱記録材料において、該電子受容性化合物として用いることができる。

これらの感光感熱記録材料は特開平 4-135787 号、同 4-144784 号、同 4-144785 号、同 4-194842 号、同 4-247447 号、同 4-247448 号、同 4-340540 号、同 4-340541 号、同 5-34860 号等に記載されている。

【0019】

分散はボールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイダルミル等を用いて行われる。

weight % or more it is desirable to use 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative where it relates to this invention .

【0017】

When recording material of this invention is used for heat sensitive paper , Japan Examined Patent Publication Sho 59-53193 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-197463 number, kind of form which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-114989 specification is taken.

Concretely, powder fragment dispersing to particle diameter of 10; $\mu$  or less , preferably 3; $\mu$  or less in dispersion medium , it uses electron donating colorless dye and electron accepting compound .

As dispersion medium , generally water \* polymer aqueous solution of 0.5 or 10% concentration using and others \*.

As example, polyvinyl alcohol type resin , [hidorokishiechiruseruroosu ] , [hidorokishipuropiruseruroosu ] , you can list epichlorohydrin metamorphic polyamide , ethylene -maleic anhydride copolymer , styrene -maleic anhydride copolymer , isobutylene -maleic anhydride salicylic acid copolymer , polyacrylic acid , polyacrylic acid amide , methylol metamorphic poly acrylamide , starch derivative , casein , gelatin etc.

In addition with objective which grants water resistance to these binder , the emulsion , of hydrophobic polymer concretely, it is possible also including the waterproofing agent , to add styrene-butadiene thermoplastic elastomer rubber latex , acrylic resin emulsion .

【0018】

On support , you can use 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid ester derivative where it relates to this invention , in photothermal recording material which provides recording layer which contains diazo compound , coupling component and organic base and recording layer which contains electron donating colorless dye and electron accepting compound , as said electron accepting compound .

These photothermal recording material are stated Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 135787 number, same 4 - 144784, same 4 - 144785, same 4 - 194842, same 4 - 247447, same 4 - 247448, same 4 - 340540, same 4 - 340541, same in 5 - 34860 etc.

【0019】

Dispersion is done making use of ball mill , sand mill , horizontal type sand mill , attritor , colloidal mill etc.

## 【0020】

使用される電子供与性無色染料と 3,4-ジヒドロキシ安息香酸誘導体の比は、重量比で 1:10 から 1:1 のあいだが好ましく、更には 1:5 から 2:3 のあいだが特に好ましい。

## 【0021】

熱応答性を改良するために熱可融性物質を感熱発色層に含有させることが出来る。

熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル及び又は脂肪族アミド又はウレイドなどが其の代表である。

これらの例は特開昭 58-57989 号、同 58-87094 号、同 61-58789 号、同 62-109681 号、同 62-132674 号、同 63-151478 号、同 63-235961 号などに記載されている。

## 【0022】

これらは単独で分散するか、あるいは電子供与性無色染料又は 3,4-ジヒドロキシ安息香酸誘導体と同時に微分散して用いられる。

これらの使用量は、3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体に対して 20%以上 300%以下の重量比で添加され、特に 40%以上 150%以下が好ましい。

## 【0023】

この様にして得られた塗液には、更に種々の要求を満たすために、必要に応じて添加剤が加えられる。

添加剤の例としては記録時の記録ヘッドのよごれを防止するために、無機顔料、ポリウレアフィラー等の吸油性物質、ヘッドに対する離型性を高めるために脂肪酸、金属石鹼などが添加される。

従って一般には電子供与性無色染料、電子供与性化合物のほかに、熱可融性物質、顔料、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤などの添加剤混合されて感熱塗液が形成される。

得られた感熱塗液は、上質紙、下塗り層を有する上質紙、合成紙、プラスチックフィルム等に塗布される。

この際 JIS-8119 で規定される平滑度が 500 秒以上特に 800 秒以上の支持体を用いるのがドット再現性の点から特に好ましい。

## [0020]

electron donating colorless dye and 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid derivative where it is used as for ratio, with weight ratio 1: 1: between of 1 is desirable from 10, furthermore 1: between of 5 to 2 :3 especially is desirable.

## [0021]

It is possible in order to improve heat responsiveness to contain fusible substance in heat sensitive coloration layer .

As fusible substance , aromatic ether , thioether , ester and/or aliphatic amide or ureido etc is representation of \*.

These examples are stated Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-57989 number, same 58 - 87094, same 61 -58789, same 62 - 109681, same 62 - 132674, same 63 - 151478, same in 63 - 235961 etc.

## [0022]

It disperses these with alone , or electron donating colorless dye or 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid derivative the microdispersing does simultaneously and is used.

These amount used are added with weight ratio of 20% or more 300% or less vis-a-vis 3 and 4-dihydroxy benzoic acid ester derivative , especially 40% or more 150% or less is desirable.

## [0023]

Furthermore because various request is satisfied, it can add to the coating liquid which it acquires this way, according to need additive .

In order to prevent soiling of recording head when recording as example of additive , aliphatic acid , metal soap etc is added in order to raise mold release property for inorganic pigment , polyurea filler or other oil absorbancy substance , head .

Therefore fusible substance , pigment , wax , antistatic agent , ultraviolet absorber , antifoaming agent , conductor , fluorescent dye , surfactant or other additive being mixed by other than electron donating colorless dye , electron donating compound , to generalize, heat sensitive coating liquid is formed.

heat sensitive coating liquid which it acquires is applied to high quality paper , synthetic paper , plastic film or sheet etc which possesses high quality paper , undercoating .

this occasion especially it is desirable from point of dot reproducibility for smoothness which is stipulated with JIS -8119 to use support of 500 second or more especially 800 second or more .

## 【0024】

更に必要に応じて感熱記録の表面に保護層を設けてもよい。

保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。

また支持体のカールバランスを補正するため或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、裏面に保護層と類似した塗液を塗布してもよい。

裏面に接着剤を塗布し、更に剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。

## 【0025】

本発明に係わる電子供与性無色染料の塗布量は、任意だが、支持体上に  $0.1\text{~}2.0\text{g/m}^2$  、特に  $0.2\text{~}1.5\text{g/m}^2$  が好ましい。

## 【0026】

支持体上に下塗り層を設ける場合には、顔料を主成分とする下塗層が好ましい。

顔料としては、一般的の有機或いは無機の顔料がすべて使用できるが、とくに、JIS-K5101 で規定する吸油度が  $40\text{cc/100g}$  以上であるものが好ましく、具体的には炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、タルク、ロウ石、カオリין、焼成カオリין、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末、ポリエチレン樹脂粉末等が挙げられる。

これらの顔料を支持体に塗布する場合、顔料量として  $2\text{g/m}^2$  以上、好ましくは、 $4\text{g/m}^2$  以上である。

## 【0027】

下塗り層に使用するバインダーとしては、水溶性高分子及び水溶性バインダーがあげられ、バインダーは一種若しくは二種以上混合して使用してもよい。

## 【0028】

水溶性高分子としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

## 【0029】

## [0024]

Furthermore it is possible to surface of according to need thermal recording to provide the protective layer .

according to need two layers or more it is possible to laminate protective layer .

In addition correction to do curl balance of support in order, chemical resistance from rear surface with objective which improves, application it is possible to do coating liquid which resembles protective layer to rear surface .

application it does adhesive in rear surface , it is possible to form of label furthermore combining release paper .

## [0025]

coating amount of electron donating colorless dye which relates to this invention is option , but  $0.1\text{~}2.0\text{ g/m}^2$ , especially  $0.2\text{~}1.5\text{ g/m}^2$  are desirable on support .

## [0026]

When undercoating is provided on support , subbing layer which designates pigment as main component is desirable.

As pigment , you can use pigment of general organic or inorganic entirely, but especially, those where degree of absorbing oil which is stipulated with JIS -K5101 is  $40\text{ cc /100g}$  or more are desirable, you can list calcium carbonate , barium sulfate , titanium dioxide , talc , row stone and kaolin , calcined kaolin , aluminum hydroxide , amorphous silica , urea formaldehyde resin powder , polyethylene resin powder etc concretely.

When these pigment application it makes support , above preferably ,  $4\text{g/m}^2$  they are  $2\text{g/m}^2$  or more and as pigment quantity.

## [0027]

It can increase water soluble polymer and water soluble binder as binder which is used for undercoating , one kind or 2 kinds or more mixing, it is possible to use the binder .

## [0028]

As water soluble polymer , methylcellulose , [karubokishimechiruseruroosu ], hydroxymethyl cellulose , starch and gelatin , gum arabic , casein , styrene -maleic anhydride copolymer hydrolysate , ethylene -maleic anhydride copolymer hydrolysate , polyvinyl alcohol type resin , poly acrylamide etc are listed.

## [0029]

水溶性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョンが一般的であり、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョンなどが挙げられる。

【0030】

バインダーの使用量は顔料にたいし、3~100 重量%好ましくは 5~50 重量%である。

下塗り層にはワックス、消色防止剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0031】

感熱記録層中に添加する添加剤として用いられる顔料は、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等があげられる。

【0032】

金属石鹼としては、高級脂肪酸多価金属塩、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等が挙げられる。

【0033】

また本発明においては、ファクシミリに対するヘッドマッチング性の点から融点 40~120 deg C のワックスを併用しても差し支えない。

ワックスとしては、融点 40~120 deg C のもので、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャンドリアワックス、モンタンワックス、脂肪酸アミド系ワックスが好ましく、とくに、融点が 50~100 deg C のパラフィンワックス、モンタンワックス、メチロールステアロアミドが好ましい。

ワックスの使用量は、電子供与性無色染料の 5~200 重量%、好ましくは、20~150 重量%である。

【0034】

光に対する安定性を改良するため紫外線吸収剤を添加してもよい。

紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体など具体的には  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニル桂皮

As water soluble binder, synthetic rubber latex or synthetic resin emulsion being general, you can list the styrene-butadiene thermoplastic elastomer rubber latex, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer \* diene rubber latex, methyl acrylate -butadiene rubber latex, vinyl acetate emulsion etc.

【0030】

As for amount used of binder you want in pigment and, they are 3 -100 weight %preferably 5~50weight %.

It is possible to add wax, bleached preventing agent, surfactant etc to undercoating.

【0031】

As for pigment which is used as additive which is added in the heat sensitive recording layer, you can list kaolin, calcined kaolin, talc, row stone and diatomaceous earth, calcium carbonate, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, zinc oxide, lithopone, amorphous silica, colloidal silica, calcining gypsum, silica, magnesium carbonate, titanium dioxide, alumina, barium carbonate, barium sulfate, mica, microballoon, urea-formalin filler, polyester particle, cellulose filler etc.

【0032】

As metal soap, higher aliphatic acid polyvalent metal salt, for example zinc stearate, aluminum stearate \*\*, you can list calcium stearate \* and zinc oleate etc.

【0033】

In addition regarding to this invention, jointly using wax of the melting point 40~120deg C from point of head matching property, for facsimile it does not becomeinconvenient.

As wax, with those of melting point 40~120deg C, paraffin wax, polyethylene wax, carnauba wax, microcrystalline wax, [kyanderiawakkusu], montan wax, fatty acid amide wax is desirable, especially, melting point paraffin wax, montan wax, methylol stearamide of 50 - 100 deg C isdesirable.

amount used of wax is 5 - 200 weight %, preferably, 20~150weight % of electron donating colorless dye.

【0034】

In order to improve stability for light it is possible to add the ultraviolet absorber.

As ultraviolet absorber, cinnamic acid derivative, benzophenone derivative, benzotriazolyl phenol derivative etc concretely the;al -cyano - there is the;be-phenyl cinnamic

酸ブチル、o-ベンゾトリアゾールフェノール、o-ベンゾトリアゾール-p-クロロフェノール、o-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-t-ブチルフェノール、o-ベンゾトリアゾリル-2,4-ジ-t-オクチルフェノール等がある。

ヒンダートフェノール化合物としては、少なくとも2位または6位のうち1ヶ以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

#### 【0035】

耐水化剤としては、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等のブレンド熱処理等が挙げられる。

#### 【0036】

保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合物ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマーが用いられる。

#### 【0037】

また保護層中に感熱ヘッドとのマッチング性を向上させる目的で、顔料、金属石鹼、ワックス、耐水化剤等を添加してもよい。

保護層を感熱発色層上に塗布する際に、均一な保護層を得るために界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としてはスルホコハク酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤が用いられる。

具体的にはジ-(n-ヘキシル)スルホコハク酸、ジ-(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩、またはアンモニウム塩等が好ましいが、

acid butyl , o-benzotriazole phenol , o-benzotriazole -p-chlorophenol , o-benzotriazole -2, 4- di-t-butyl phenol , o-benzotriazolyl -2, 4- di- t-octylphenol etc.

As hindered phenol compound , at least 2 position or phenol derivative where inside 1 or moreof 6 position is substituted with branched alkyl group is desirable.

#### [0035]

As waterproofing agent , N- methylol urea , N- methylol melamine , urea -formalin or other water solubility precondensate , glyoxal , glutaraldehyde or other dialdehyde compound and boric acid , borax or other inorganic type crosslinking agent , polyacrylic acid , methyl vinyl ether -maleic acid copolymer , isobutylene -maleic anhydride copolymer or other blend thermal processing etc are listed.

#### [0036]

polyvinyl alcohol type resin , carboxylated polyvinyl alcohol Ni jp11 alcohol , vinyl acetate -acrylamide copolymer , silicon modified polyvinyl alcohol \*jp11 , starch , modified starch , methylcellulose , [karubokishimechiruserurosu ] , hydroxymethyl cellulose , gelatin , gum arabic , casein , styrene -maleic acid copolymer hydrolysate , styrene -maleic acid copolymer half ester hydrolysate , isobutylene -maleic anhydride copolymer hydrolysate , poly acrylamide derivative , poly vinyl pyrrolidone chain , sodium polystyrene sulfonate acid soda , sodium alginate or other water soluble polymer and styrene-butadiene thermoplastic elastomer rubber latex , acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer \* diene rubber latex , methyl acrylate -butadiene rubber latex , vinyl acetate emulsion or other water insoluble polymer areused as material which is used for protective layer .

#### [0037]

In addition matching property of heat sensitive head with objective which improves, itis possible to add pigment , metal soap , wax , waterproofing agent etc in protective layer .

When protective layer application making on heat sensitive coloration layer , it is possible to add surfactant in order to obtain uniform protective layer .

It can use alkali metal salt , fluorine containing surfactant of sulfosuccinic acid type as surfactant .

Concretely di- (n- hexyl ) sulfosuccinic acid , di- (2 -ethylhexyl ) sulfosuccinic acid or other sodium salt , or ammonium salt etc is desirable, but if surfactant of anionic

アニオン系の界面活性剤なら効果が認められる。

また保護層中に、光に対する安定性を改良するため紫外線吸収剤を添加してもよい。

【0038】

【実施例】

以下に発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例においてとくに指定のないかぎり重量%をあらわす。

実施例 1

1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタンの合成

【(I)式において X=-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-のもの】

【0039】

【合成例 1】ナトリウムメトキサイド 3.25g(60ミリモル)のジメチルアセトアミド 100ml 溶液に、3,4-ジヒドロキシ安息香酸 10.0g(65ミリモル)、1,4-ジブロモブタン 5.83g(27ミリモル)を加え、60 deg C で 3 時間攪拌した。

反応混合物を氷水にあけ塩酸酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。

有機相を炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。

溶媒を留去した後、残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン 2.84g(収率 29%)を得た。

(融点 240~5 deg C)

【0040】

【合成例 2】触媒量の p-トルエンスルホン酸のトルエン溶液に 3,4-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル 10.92(65ミリモル)、1,4-ジヒドロキシブタン 2.43g(27ミリモル)を加え、還流下 6 時間攪拌した。

反応混合物を氷水にあけ酢酸エチルで抽出した。

有機相を炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。

溶媒を留去した後、残留物をカラムクロマトグラ

type it can recognize effect.

In addition in order in protective layer , to improve stability for light, it is possible to add ultraviolet absorber .

【0038】

【Working Example (s)】

Working Example of invention is shown below, but this invention is not something which is limited in this.

If there is not especially appointment, in Working Example weight % is displayed.

Working Example 1

1 and 4 -bis synthesis of (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane

{In Formula (I) thing of X=-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- } <sub>4</sub>- }

【0039】

To dimethylacetamide 100ml solution of {synthesis example 1} sodium methoxide 3.25g (60 millimole), 3 hours it agitated with 60 deg C 3 and 4 -dihydroxy benzoic acid 10.0g (65 millimole), 1 and 4 -dibromo butane 5.83g including (27 millimole).

You opened reaction mixture to ice water and after making hydrochloric acid acidity, you extracted with ethylacetate.

After washing organic phase with sodium bicarbonate water solution, saturated saline, it dried with magnesium sulfate.

After removing solvent, residue was refined with [karamukuromatogurafii], 1 and 4-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane 2.84g (yield 29%) was acquired.

(melting point 240~5deg C)

【0040】

6 hours under reflux it agitated to toluene solution of ethyl p-toluenesulfonate acid of the {synthesis example 2} catalyst amount 3 and 4 -dihydroxy methyl benzoate ester 10.92 (65 millimole), 1 and 4 -dihydroxy butane 2.43g including (27 millimole).

You opened reaction mixture to ice water and extracted with ethylacetate.

After washing organic phase with sodium bicarbonate water solution, saturated saline, it dried with magnesium sulfate.

After removing solvent, residue was refined with

フィーにより精製し、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン 2.93g(収率 30%)を得た。

**【0041】**

**実施例 2**

1,5-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタンの合成実施例 1 の合成例 2 において 1,4-ジヒドロキシブタンの代わりに、1,5-ジヒドロキシンタンを使用した以外は、同様にして目的物を得た。

(融点 145~55 deg C)

**【0042】**

**実施例 3**

1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼンの合成

**実施例 1**

の合成例 1 において 1,4-ジブロモブタンの代わりに、p-キシリレンジブロマイドを使用した以外は、同様にして目的物を得た。

(融点 220~3 deg C)

**【0043】**

**実施例 4**

1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]シクロヘキサンの合成

**実施例 1**

の合成例 2 において 1,4-ジヒドロキシブタンの代わりに、1,4-シクロヘキサンジメタノールを使用した以外は、同様にして目的物を得た。

(融点 165~170 deg C)

**【0044】**

**実施例 5**

**記録材料の作成**

[電子供与性染料前駆体カプセル液の調製]3-(2-メチル-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド(電子供与性染料前駆体)3.0 部を酢酸エチル 20 部に溶解し、さらに高沸点溶剤であるアルキルナフタレン 20 部を添加して均一に混合した。

得られた混合液に、カプセル壁材として、キシリ

[karamukumatogurafii ], 1 and 4-bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane 2.93g (yield 30% ) was acquired.

**[0041]**

**Working Example 2**

Other than 1 and 4 -dihydroxy butane using 1 and 5 -dihydroxy pentane for substituting, 1 and 5 -bis in synthesis example 2 of Working Synthesis Example 1 of (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) pentane , object compound was acquired to similar.

(melting point 145~55deg C)

**[0042]**

**Working Example 3**

1 and 4 -bis synthesis of { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene

**Working Example 1**

Other than 1 and 4 -dibromo butane using p- xylylene dibromide for substituting, in the synthesis example 1, object compound was acquired to similar.

(melting point 220~3deg C)

**[0043]**

**Working Example 4**

1 and 4 -bis synthesis of { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } cyclohexane

**Working Example 1**

Other than 1 and 4 -dihydroxy butane 1 and 4 -cyclohexane dimethylene group using \* dimethanol for substituting, in synthesis example 2, object compound was acquired to similar.

(melting point 165~170deg C)

**[0044]**

**Working Example 5**

**Compilation of recording material**

{Manufacturing electron donating dye precursor containing heat sensitive layer capsule liquid } 3 - (2 -methyl -4- dimethylamino phenyl ) - 3 - (1 -ethyl -2 - methyl indole -3 -yl ) - 4 -aza phthalide (electron donating dye precursor containing heat sensitive layer ) it melted 3.0 part in ethylacetate 20 section, furthermore it added alkyl naphthalene 20 section which is a high boiling point solvent and mixed to uniform .

Takenate D-110 N (Takeda Chemical Industries Ltd. (DB

レンジイソシアネート/トリメチロールプロパンの3/1付加物(75重量%酢酸エチル溶液)(タケネートD-110N(武田薬品工業株式会社製))20部を添加し、均一に攪拌した。

別途、ポリビニルアルコール(重合度1700、鹼化度88%)の6%水溶液54部を用意し、前記の電子供与性染料前駆体を添加した後、ホモジナイザーにて乳化分散した。

得られた乳化液に水68部を加えて均一化した後、攪拌しながら50deg Cに昇温し、3時間カプセル化反応を行なわせて目的のカプセル液を得た。

カプセルの平均粒子径は1.6μmであった。

#### 【0045】

〔電子受容性化合物分散液の調製〕実施例1の1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン(電子受容性化合物)30部をポリビニルアルコール4%水溶液150部中に加えた後、ボールミルにて24時間分散して分散液を作製した。

得られた分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は1.2μmであった。

〔塗布液の調製〕上記電子供与性染料前駆体カプセル液、電子受容性化合物分散液を電子供与性染料前駆体/電子受容性化合物のモル比が1/15となるように混合して、目的の塗布液を調製した。

〔塗布〕厚み75μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に、メイヤーバーで、感熱記録層液を塗布・乾燥して目的の感熱記録材料を得た。

電子供与性染料前駆体の塗布量は0.3g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0046】

〔熱記録〕京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST型)を用いて、単位面積当たりの記録エネルギーが35mJ/mm<sup>2</sup>となるように、サーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決め、該感熱記録材料を印字した。

〔発色部の耐熱性評価〕印字した記録材料をマクベスRD-918により発色濃度を測定した後、80deg Cオーブンに3日間保管し、保管後の印字

69-053-8228)make) it added 20 sections, agitated to uniform. In mixed solution which it acquires, as capsule wall material, [kishirirenjiisoshianeeto]/3/1 adduct of [torimechiroorupuoran](75 weight %ethylacetate solution)

Other way, you prepared 6% aqueous solution 54 section of polyvinyl alcohol type resin (degree of polymerization 1700, degree of saponification 88%), after adding aforementioned electron donating dye precursor containing heat sensitive layer, emulsification you did with homogenizer.

After homogenization making emulsion which it acquires including water68 section, while agitating, temperature rise it made 50 deg C, made 3 hours capsule forming reaction do and acquired capsule liquid of objective.

average particle diameter of capsule was 1.6;μm.

#### 【0045】

1 and 4 -bis (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy) butane of {Manufacturing electron accepting compound dispersion} Working Example 1 (electron accepting compound) after adding 30sections in polyvinyl alcohol type resin 4%aqueous solution 150 section, 24 hours dispersing with ball mill, itproduced dispersion.

average particle diameter of electron accepting compound in dispersion which it acquires was 1.2;μm.

In order for mole ratio of electron donating dye precursor containing heat sensitive layer /electron accepting compound to become with 1/15, mixing {Manufacturing coating solution} above-mentioned electron donating dye precursor containing heat sensitive layer capsule liquid, electron accepting compound dispersion, it manufactured coating solution of objective.

On polyethylene terephthalate layer rate support of {application} thickness 75;μm, with Meyer bar, application \* drying heat sensitive recording layer liquid, it acquired thermal recording material of objective.

coating amount of electron donating dye precursor containing heat sensitive layer was 0.3 g/m<sup>2</sup>.

#### 【0046】

{thermal recording} Kyocera Corporation (DB 69-055-7624) make making use of thermal head (KST type), in order for the recording energy of per unit surface area 35 mJ /mm<sup>2</sup> ago, applied power and pulse width for thermal head were decided, said thermal recording material was printed.

{heat resistance appraisal of colored part} recording material which is printed after measuring coloration density due to the MacBeth RD-918, 3 -day period was kept in 80 deg Coven, again printed part after keepingwas measured making use of

部をマクベス RD-918 を用いて再び測定した。

測定後、下式に示す発色濃度残存率を測定したところ、値は 82% であった。

発色濃度残存率(%)=(80 deg C オーブンに 3 日間保管後の濃度)/(保管前の濃度) × 100

(値が大きい程、耐熱性が良好であることを示す。)

#### 【0047】

実施例 6

実施例 5

の電子受容性化合物である 1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタンを、1,4-ビス[(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル]ベンゼンに代えた他は、実施例 5 と同様にして発色部の耐熱性評価を行ったところ、発色濃度残存率は 92% であった。

#### 【0048】

【比較例 1】

実施例 5

の電子受容性化合物である 1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタンをビスフェノール A に代えた他は、実施例 5 と同様にして発色部の耐熱性評価を行なったところ、発色濃度残存率は 61% であった。

#### 【0049】

【比較例 2】

実施例 5

の電子受容性化合物である 1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタンを 4-ヒドロキシフェニル-4'-イソロポキシフェニルスルホンに代えた他は、実施例 5 と同様にして発色部の耐熱性評価を行なったところ、発色濃度残存率は 54% であった。

#### 【0050】

【発明の効果】

本発明により、電子受容性化合物として有用な 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エストル誘導体及びこれを用いた耐熱性の良好な記録材料が提供される。

MacBeth RD-918.

After measuring, when coloration density residue ratio which is shown in formula below was measured, value was 82%.

coloration density residue ratio (%) = (In 80 deg Coven 3 -day period concentration after keeping) / (concentration before keeping) X 100

(Fact that extent and heat resistance whose value is large are satisfactory is shown. )

#### [0047]

Working Example 6

Working Example 5

1 and 4 -bis where it is a electron accepting compound besides (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane , 1 and 4-bis is replaced to { (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) methyl } benzene , when you appraised colored part heat resistance to similar to Working Example 5, coloration density residue ratio was 92%.

#### [0048]

{Comparative Example 1 }

Working Example 5

1 and 4 -bis where it is a electron accepting compound besides (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane is replaced to bisphenol A , when you appraised colored part heat resistance to similar to Working Example 5, coloration density residue ratio was 61%.

#### [0049]

{Comparative Example 2 }

Working Example 5

1 and 4 -bis where it is a electron accepting compound besides (3 and 4 -dihydroxy phenyl carboxy ) butane 4 -hydroxyphenyl -4' - is replaced to [isoropokishifenirusuruhon ] , when you appraised colored part heat resistance to similar to Working Example 5; coloration density residue ratio was 54%.

#### [0050]

[Effects of the Invention ]

useful 3, 4- dihydroxy benzoic acid ester derivative and satisfactory recording material of heat resistance which uses this are offered with this invention , as electron accepting compound .